

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

<b>(19)【発行国】</b> 日本国特許庁 (JP)	<b>(19)[ISSUING COUNTRY]</b> Japan Patent Office (JP)
<b>(12)【公報種別】</b> 公開特許公報 (A)	<b>(12)[GAZETTE CATEGORY]</b> Laid-open Kokai Patent (A)
<b>(11)【公開番号】</b> 特 開 2002-110245(P2002-110245A)	<b>(11)[KOKAI NUMBER]</b> Unexamined Japanese Patent 2002-110245(P2002-110245A)
<b>(43)【公開日】</b> 平成14年4月12日 (2002. 4. 12)	<b>(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]</b> April 12, Heisei 14 (2002. 4.12)
<b>(54)【発明の名称】</b> ポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池	<b>(54)[TITLE OF THE INVENTION]</b> Polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery
<b>(51)【国際特許分類第7版】</b> H01M 10/40 C08K 3/16 5/00  C08L 33/14	<b>(51)[IPC INT. CL. 7]</b> H01M 10/40 C08K 3/16 5/00  C08L 33/14
<b>【FI】</b> H01M 10/40 B C08K 3/16 5/00  C08L 33/14	<b>【FI】</b> H01M 10/40 B C08K 3/16 5/00  C08L 33/14

**【審査請求】** 未請求**[REQUEST FOR EXAMINATION]** No**【請求項の数】** 23**[NUMBER OF CLAIMS]** 23**【出願形態】** OL**[FORM OF APPLICATION]** Electronic**【全頁数】** 11**[NUMBER OF PAGES]** 11**(21)【出願番号】****(21)[APPLICATION NUMBER]**

特

願

Japanese

Patent

Application

2000-303703(P2000-303703)

2000-303703(P2000-303703)

**(22)【出願日】****(22)[DATE OF FILING]**平成12年10月3日 (2000. 10.  
3)

October 3, Heisei 12 (2000. 10.3)

**(71)【出願人】****(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]****【識別番号】****[ID CODE]**

596036924

596036924

**【氏名又は名称】****[NAME OR APPELLATION]**

マクセル北陸精器株式会社

The Maxell Hokuriku Seiki, Inc.

**【住所又は居所】****[ADDRESS OR DOMICILE]**富山県婦負郡八尾町福島5丁目  
88番地**(71)【出願人】****(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]****【識別番号】****[ID CODE]**

390008866

390008866

**【氏名又は名称】****[NAME OR APPELLATION]**

サンスター技研株式会社

Sunstar Research Institute, Inc.

**【住所又は居所】**

大阪府高槻市明田町7番1号

**[ADDRESS OR DOMICILE]****(71)【出願人】****(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]****【識別番号】**

000236920

**[ID CODE]**

000236920

**【氏名又は名称】**

富山県

**[NAME OR APPELLATION]**

Toyama Prefecture

**【住所又は居所】**

富山県富山市新総曲輪1番7号

**[ADDRESS OR DOMICILE]****(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】**

山道 裕司

**[NAME OR APPELLATION]**

Yamamichi Yuji

**【住所又は居所】**富山県婦負郡八尾町福島5丁目  
88番地 マクセル北陸精器株式  
会社内**[ADDRESS OR DOMICILE]****(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】**

森井泉 仁

**[NAME OR APPELLATION]**

Moriizumi Hitoshi

**【住所又は居所】**富山県婦負郡八尾町福島5丁目  
88番地 マクセル北陸精器株式  
会社内**[ADDRESS OR DOMICILE]****(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]**

**【氏名】**

高島 敏晴

**[NAME OR APPELLATION]**

Takahata Toshiharu

**【住所又は居所】**富山県婦負郡八尾町福島5丁目  
88番地 マクセル北陸精器株式  
会社内**[ADDRESS OR DOMICILE]****(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】**

西川 俊

**[NAME OR APPELLATION]**

Nishikawa Takashi

**【住所又は居所】**大阪府高槻市明田町7番1号  
サンスター技研株式会社内**[ADDRESS OR DOMICILE]****(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】**

別所 信次

**[NAME OR APPELLATION]**

Bessho Shinnji

**【住所又は居所】**大阪府高槻市明田町7番1号  
サンスター技研株式会社内**[ADDRESS OR DOMICILE]****(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】**

谷野 克巳

**[NAME OR APPELLATION]**

Yano Katsumi

**【住所又は居所】**富山県高岡市二上町150 富山  
県工業技術センター内**[ADDRESS OR DOMICILE]****(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]**

**【氏名】**

藤城 敏史

**[NAME OR APPELLATION]**

Fujishiro Toshifumi

**【住所又は居所】**富山県高岡市二上町150 富山  
県工業技術センター内**[ADDRESS OR DOMICILE]****(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】**

角崎 雅博

**[NAME OR APPELLATION]**

Tsunosaki Masahiro

**【住所又は居所】**富山県高岡市二上町150 富山  
県工業技術センター内**[ADDRESS OR DOMICILE]****(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】**

寺澤 孝志

**[NAME OR APPELLATION]**

Terasawa Takashi

**【住所又は居所】**富山県高岡市二上町150 富山  
県工業技術センター内**[ADDRESS OR DOMICILE]****(74)【代理人】****(74)[AGENT]****【識別番号】**

100062144

**[ID CODE]**

100062144

**【弁理士】****[PATENT ATTORNEY]****【氏名又は名称】**

青山 葆 (外1名)

**[NAME OR APPELLATION]**

Aoyama Shigeru (and 1 other)

**【テーマコード(参考)】**

4J002

5H029

**[THEME CODE (REFERENCE)]**

4J002

5H029

**【Fターム(参考)】**

4J002 BG071 DD007 EB006

EN136 EV257 EV296 EW047

EW176 EY017 EY026 FD146

GQ02

5H029 AJ02 AK03 AL06 AM00

AM03 AM04 AM07 AM16 BJ04

DJ09 EJ12

**[F TERM (REFERENCE)]**

4J002 BG071 DD007 EB006 EN136 EV257

EV296 EW047 EW176 EY017 EY026 FD146

GQ02

5H029 AJ02 AK03 AL06 AM00 AM03 AM04

AM07 AM16 BJ04 DJ09 EJ12

**(57)【要約】****(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]****【課題】**

本発明は、電解液の漏洩を解消すると共に、電流負荷特性、特に低温時の電流負荷特性を改善したポリマー固体電解質を使用したリチウムイオン2次電池を提供する。

**[SUBJECT OF THE INVENTION]**

This invention provides the lithium ion secondary battery which uses the polymer solid electrolyte which has improved the electric-current load characteristic, especially the electric-current load characteristic at the time of low temperature while solving leakage of electrolyte.

**【解決手段】**

本発明のリチウムイオン2次電池は、(1)オキセタン環含有ポリマー、(2)カチオン重合開始剤、(3)電解液溶媒、および(4)リチウム電解質塩から成り、上記オキセタン環含有ポリマー(1)が総量中5重量%以下である液状の固体電解質用架橋性組成物を、リチウムイオン2次電池用に架橋によってゲル化せしめポリマー固体

**[PROBLEM TO BE SOLVED]**

The lithium ion secondary battery of this invention comprises (1) oxetane ring content polymer, (2) cationic initiator, (3) electrolyte solvent, and (4) lithium electrolyte salt, and the above-mentioned oxetane ring content polymer (1) let the liquid crosslinkable composition for solid electrolytes which is 5 weight% or less among a total amount gelatinize for lithium ion secondary batteries by crosslinking, and formed it into the polymer solid electrolyte.

電解質化したことを特徴とする。

It is characterized by the above-mentioned.

**【特許請求の範囲】**

**[CLAIMS]**

**【請求項1】**

(1) オキセタン環含有ポリマー、  
(2) カチオン重合開始剤、  
(3) 電解液溶媒、および  
(4) リチウム電解質塩

**[CLAIM 1]**

A polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery comprises (1) oxetane ring content polymer, (2) cationic initiator, (3) electrolyte solvent and (4) lithium electrolyte salt

から成り、上記オキセタン環含有ポリマー(1)が総量中5重量%以下である液状の固体電解質用架橋性組成物を、リチウムイオン2次電池用に架橋によってゲル化せしめポリマー固体電解質化したことを特徴とするポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池。

and the above-mentioned oxetane ring content polymer (1) let the liquid crosslinkable composition for solid electrolytes which is 5 weight% or less among a total amount gelatinize for lithium ion secondary batteries by crosslinking, and formed it into the polymer solid electrolyte.

It is characterized by the above-mentioned.

**【請求項2】**

オキセタン環含有ポリマー(1)が、オキセタン環を有するラジカル重合性モノマーと他のラジカル重合性モノマーとのラジカル共重合で得られる分子量10000以上のポリマーである請求項1に記載のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池。

**[CLAIM 2]**

The polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery of Claim 1 whose oxetane ring content polymer (1) is the polymer with a molecular weight of 10000 or more, which is obtained by the radical copolymerization of the radically polymerizable monomer, which has an oxetane ring, and other radically polymerizable monomer.

**【請求項3】**

オキセタン環を有するラジカル重合性モノマーの量が、モノマー全量中5～50重量%である請求項2に記載のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池。

**[CLAIM 3]**

The polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery of Claim 2 whose quantity of the radically polymerizable monomer which has an oxetane ring is 5 to 50 weight% among the monomer whole quantity.

**【請求項4】**

オキセタン環含有ポリマー(1)が、オキセタン環を有するラジカル重合性モノマーおよびエポキシ基を有するラジカル重合性モノマーと他のラジカル重合性モノマーとのラジカル共重合で得られる分子量10000以上のポリマーである請求項1に記載のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池。

**[CLAIM 4]**

The polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery of Claim 1 whose oxetane ring content polymer (1) is the polymer with a molecular weight of 10000 or more, which is obtained by the radical copolymerization of the radically polymerizable monomer and other radically polymerizable monomer which have the radically polymerizable monomer which has an oxetane ring, and an epoxy group.

**【請求項5】**

オキセタン環を有するラジカル重合性モノマーとの合計量中エポキシ基を有するラジカル重合性モノマーの割合が90重量%以下で、該両モノマーの合計量が、モノマー全量中5～50重量%である請求項4に記載のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池。

**[CLAIM 5]**

The polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery of Claim 4 whose ratio of the radically polymerizable monomer which has an epoxy group in a total amount with the radically polymerizable monomer among the monomer whole quantity is 90 weight% or less and the total amount of both monomer is 5 to 50 weight% among the monomer whole quantity.

**【請求項6】**

オキセタン環含有ポリマー(1)の一部に、エポキシ基を有するラジカル重合性モノマーと他のラジカル重合性モノマーとのラジカル共重合で得られる分子量10000以上のエポキシ基含有ポリマーを併用する請求項1乃至5のいずれか1つに記載のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池。

**[CLAIM 6]**

The polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery as described in any one of claims 1 thru/or 5 which uses together with the epoxy-group content polymer with a molecular weight of 10000 or more, which is obtained by the radical copolymerization of the radically polymerizable monomer and other radically polymerizable monomer, which have an epoxy group, in a part of oxetane ring content polymer (1).

**【請求項7】**

オキセタン環を有するラジカル

**[CLAIM 7]**

The radically polymerizable monomer which

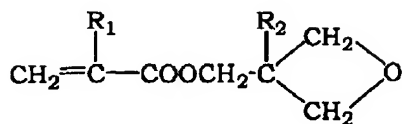


重合性モノマーが、式:

has an oxetane ring is a formula. :

【化1】

[FORMULA 1]



(式中、R<sub>1</sub> はHまたはCH<sub>3</sub>; およびR<sub>2</sub> はHまたは炭素数1～6のアルキルである)の(メタ)アクリルモノマーである請求項2乃至5のいずれか1つに記載のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池。

(In the Formula, R<sub>1</sub> is H or CH<sub>3</sub>, and R<sub>2</sub> is H or an alkyl of C1 - 6) the (meth) acryl monomer, which is the polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery as described in any one of claims 2 thru/or 5.

【請求項8】

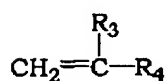
[CLAIM 8]

他のラジカル重合性モノマーが、式:

Another radically polymerizable monomer is a formula. :

【化2】

[FORMULA 2]



(式中、R<sub>3</sub> はHまたはCH<sub>3</sub>; およびR<sub>4</sub> は-COOCH<sub>3</sub>、-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-COOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、-COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、-COO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1-3</sub>CH<sub>3</sub>、-COO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1-3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-COO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1-3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-COO(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>1-3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-OCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、または-O

(In the Formula, R<sub>3</sub> is H or CH<sub>3</sub>; and R<sub>4</sub> is -COOCH<sub>3</sub>, -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -COOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -COO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1-3</sub>CH<sub>3</sub>, -COO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1-3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -COO(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>1-3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -OCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> or -OCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.) the vinyl type or (meth) acrylic-type monomer, which is the polymer

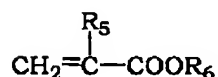
COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>である)のビニル系もしくは solid-electrolyte lithium ion secondary battery  
 は(メタ)アクリル系モノマーである as described in any one of claims 2 thru/or 7.  
 請求項2乃至7のいずれか1つに  
 記載のポリマー固体電解質リチウ  
 ムイオン2次電池。

**【請求項9】**

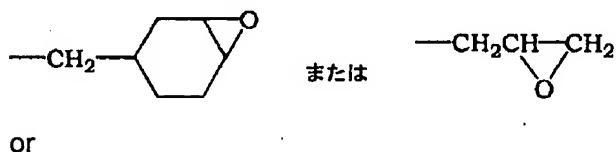
エポキシ基を有するラジカル重  
 合性モノマーが、式：

**[CLAIM 9]**

The radically polymerizable monomer which  
 has an epoxy group is a formula. :

**【化3】****[FORMULA 3]**

(式中、R<sub>5</sub> はHまたはCH<sub>3</sub>;およ (In the Formula, R<sub>5</sub> is H or CH<sub>3</sub>.;  
 びR<sub>6</sub>は and R<sub>6</sub> is

**【化4】****[FORMULA 4]**

である)の(メタ)アクリレートである ) (meth) acrylates, which is the polymer  
 請求項4乃至8のいずれか1つに solid-electrolyte lithium ion secondary battery  
 記載のポリマー固体電解質リチウ as described in any one of claims 4 thru/or 8.  
 ムイオン2次電池。

**【請求項10】****[CLAIM 10]**

カチオン重合開始剤(2)がオ The polymer solid-electrolyte lithium ion  
 ニウム塩である請求項1乃至9の secondary battery as described in any one of

いずれか1つに記載のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池。  
claims 1 thru/or 9 whose cationic initiator (2) is onium salt.

**【請求項11】**

電解液溶媒(3)が、環状炭酸エステル類、鎖状炭酸エステル類、環状カルボン酸エステル類、環状エーテル類、低分子鎖状カルボン酸エステル類、低分子鎖状エーテル類およびシアノエチル基含有化合物の群から選ばれる少なくとも1種である請求項1乃至10のいずれか1つに記載のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池。

**[CLAIM 11]**

The polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery as described in any one of claims 1 thru/or 10 whose electrolyte solvent (3) is at least 1 type chosen from the group of annular carbonate esters, chain-like carbonate esters, annular carboxylates, cyclic ether, low-molecule chain-like carboxylates, low-molecule chain-like ether, and a cyanoethyl group content compound.

**【請求項12】**

電解液溶媒(3)が、環状炭酸エステル類および鎖状炭酸エステル類の群から選ばれる少なくとも1種である請求項1乃至10のいずれか1つに記載のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池。

**[CLAIM 12]**

The polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery as described in any one of claims 1 thru/or 10 whose electrolyte solvent (3) is at least 1 type chosen from the group of annular carbonate esters and chain-like carbonate esters.

**【請求項13】**

電解液溶媒(3)が、環状炭酸エステル類、鎖状炭酸エステル類および環状カルボン酸エステル類の群から選ばれる少なくとも1種に、低分子鎖状カルボン酸エステル類を加えたものである請求項1乃至10のいずれか1つに記載のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池。

**[CLAIM 13]**

The polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery as described in any one of claims 1 thru/or 10 with which the electrolyte solvent (3) adds low-molecule chain-like carboxylates to at least 1 type chosen from the group of annular carbonate esters, chain-like carbonate esters, and annular carboxylates.

## 【請求項14】

リチウム電解質塩(4)が、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウムおよびトリフルオロメタンスルホン酸リチウムの群から選ばれる少なくとも1種である請求項1乃至13のいずれか1つに記載のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池。

## [CLAIM 14]

The polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery as described in any one of claims 1 thru/or 13 whose lithium electrolyte salt (4) is at least 1 type chosen from the group of a lithium perchlorate, a lithium tetrafluoroborate, hexafluoro-phosphate lithium, and trifluoro methanesulfonic acid lithium.

## 【請求項15】

カチオン重合開始剤(2)の一部あるいは全部に、リチウム電解質塩(4)として用いるヘキサフルオロリン酸リチウムおよび/またはテトラフルオロホウ酸リチウムを利用する請求項1乃至14のいずれか1つに記載のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池。

## [CLAIM 15]

The polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery as described in any one of claims 1 thru/or 14 using hexafluoro-phosphate lithium and/or the lithium tetrafluoroborate which uses for a part or all of a cationic initiator (2) as lithium electrolyte salt (4).

## 【請求項16】

液状の固体電解質用架橋性組成物が、オキセタン環含有ポリマー(1)、電解液溶媒(3)、およびリチウム電解質塩(4)としてヘキサフルオロリン酸リチウムおよび/またはテトラフルオロホウ酸リチウムから成る請求項15に記載のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池。

## [CLAIM 16]

The polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery of Claim 15, in which the liquid crosslinkable composition for solid electrolytes comprise hexafluoro-phosphate lithium and/or a lithium tetrafluoroborate as oxetane ring content polymer (1), the electrolyte solvent (3) and lithium electrolyte salt (4).

## 【請求項17】

(1)オキセタン環含有ポリマー、  
(2)カチオン重合開始剤、

## [CLAIM 17]

A liquid crosslinkable composition for solid electrolytes which comprises (1) oxetane ring content polymer, (2) cationic initiator, (3)

(3) 電解液溶媒、および  
(4) リチウム電解質塩

electrolyte solvent and (4) lithium electrolyte salt and the above-mentioned oxetane ring content polymer (1) is 5 weight% or less among a total amount.

It is characterized by the above-mentioned.

から成り、上記オキセタン環含有ポリマー(1)が総量中5重量%以下であることを特徴とする液状の固体電解質用架橋性組成物。

**【請求項18】**

オキセタン環含有ポリマー、電解液溶媒、およびリチウム電解質塩としてヘキサフルオロリン酸リチウムおよび／またはテトラフルオロホウ酸リチウムから成り、上記オキセタン環含有ポリマーが総量中5重量%以下であることを特徴とする液状の固体電解質用架橋性組成物。

**[CLAIM 18]**

A liquid crosslinkable composition for solid electrolytes, which comprises hexafluoro-phosphate lithium and/or a lithium tetrafluoroborate as oxetane ring content polymer, electrolyte solvent and lithium electrolyte salt, and the above-mentioned oxetane ring content polymer is 5 weight% or less among a total amount. It is characterized by the above-mentioned.

**【請求項19】**

(1) オキセタン環含有ポリマー、  
(2) カチオン重合開始剤、  
(3) 電解液溶媒、および  
(4) リチウム電解質塩

**[CLAIM 19]**

A production method of the polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery which comprises (1) oxetane ring content polymer, (2) cationic initiator, (3) electrolyte solvent and (4) lithium electrolyte salt

から成り、上記オキセタン環含有ポリマー(1)が総量中5重量%以下である液状の固体電解質用架橋性組成物を、リチウムイオン2次電池用の、電極やセパレータ等のユニットを組み込んだ密封可能な容器あるいはケース類に注入し、架橋によってゲル化せしめポ

and the above-mentioned oxetane ring content polymer (1) injects the liquid crosslinkable composition for solid electrolytes which is 5 weight% or less among a total amount into the vessel or cases incorporating units, such as electrode for lithium ion secondary batteries, and a separator, which can be sealed, it makes it gelatinize by crosslinking and forms a polymer

リマー固体電解質化することを特徴とするポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池の製造法。

solid electrolyte.

It is characterized by the above-mentioned.

**【請求項20】**

オキセタン環含有ポリマー(1)が、オキセタン環を有するラジカル重合性モノマーと他のラジカル重合性モノマーとのラジカル共重合で得られる分子量10000以上のポリマーである請求項19に記載の製造法。

**[CLAIM 20]**

The production method described in Claim 19 in which oxetane ring content polymer (1) is the polymer with a molecular weight of 10000 or more, which is obtained by the radical copolymerization of the radically polymerizable monomer and other radically polymerizable monomer which have an oxetane ring.

**【請求項21】**

オキセタン環を有するラジカル重合性モノマーの量が、モノマー全量中5～50重量%である請求項20に記載の製造法。

**[CLAIM 21]**

The production method described in Claim 20 whose quantity of the radically polymerizable monomer which has an oxetane ring is 5 to 50 weight% among the monomer whole quantity.

**【請求項22】**

オキセタン環含有ポリマー(1)が、オキセタン環を有するラジカル重合性モノマーおよびエポキシ基を有するラジカル重合性モノマーと他のラジカル重合性モノマーとのラジカル共重合で得られる分子量10000以上のポリマーである請求項19に記載の製造法。

**[CLAIM 22]**

The production method described in Claim 19 whose oxetane ring content polymer (1) is the polymer with a molecular weight of 10000 or more, which is obtained by the radical copolymerization of the radically polymerizable monomer with an oxetane ring and the radically polymerizable monomer with an epoxy group and other radically polymerizable monomer.

**【請求項23】**

オキセタン環含有ポリマー(1)の一部に、エポキシ基を有するラジカル重合性モノマーと他のラジカル重合性モノマーとのラジカル共重合で得られる分子量10000以上のエポキシ基含有ポリマー

**[CLAIM 23]**

The production method as described in any one of claims 19 thru/or 22 which uses together with a molecular weight of 10000 or more, which is obtained by the radical copolymerization of the radically polymerizable monomer and other radically polymerizable monomer which have

を併用する請求項19乃至22のいずれか1つに記載の製造法。 an epoxy group in a part of oxetane ring content polymer (1).

**【発明の詳細な説明】****[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]****【0001】****[0001]****【発明の属する技術分野】**

本発明はポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池、更に詳しくは、円筒型、角型、シート状等の形状を有する充電可能な2次電池であって、その中の電解液を従来の液状からポリマーを用いて固体化するもので、電解液の漏洩を解消すると共に、電流負荷特性、特に低温時の電流負荷特性を改善したポリマー固体電解質を使用したリチウムイオン2次電池およびその製造法並びに上記固体電解質用の液状架橋性組成物に関する。

**[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]**

This invention is a polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery and a secondary battery which has shapes, such as cylindrical shape, a square shape, and sheet state, in more detail and which can be charged, comprised such that it solidifies the electrolyte in it using a polymer from the liquid of the past. While solving leakage of electrolyte, it is related with the lithium ion secondary battery which uses the polymer solid electrolyte which has improved the electric-current load characteristic, especially the electric-current load characteristic at the time of low temperature, its production, and the liquid crosslinkable composition for the above-mentioned solid electrolytes.

**【0002】****[0002]****【従来の技術と発明が解決しようとする課題】**

リチウムイオン2次電池は、小型軽量の充電可能な電池で、単位容積あるいは単位重量当り蓄電容量が大きく、携帯型電子機器：

**[PRIOR ART AND PROBLEM TO BE SOLVED]**

A lithium ion secondary battery is a battery which is small-sized, light-weighted and chargeable, its accumulation-of-electricity capacity is large per the unit volume or unit

携帯電話、ノートパソコン、携帯パソコン、携帯情報端末(PDA)、MDデッキ、ビデオカメラ、デジタルカメラ等に盛んに利用され、小型軽量で比較的電力消費の大きな各種携帯型機器には必要欠くべからざる存在となっている。ところで、現状のリチウムイオン2次電池において、その電解質として、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等を主とした電解液溶媒にリチウム電解質塩を溶解した液状の電解質、すなわち電解液を使用しているものが殆どである。しかしながら、このような電解液を使用した電池は、漏液や、温度上昇(使用時や充放電時に自体の発熱による場合;誤使用:短絡～複数個の電池を使用しその一部を正負逆挿入して使用した場合;使用環境で高温に暴露される場合;あるいはデバイスの組み込み時のハンダ付け等で起こる)したときの内圧上昇(電解液中の溶媒による蒸気圧に起因し、沸点が低いほど内圧上昇は大きい)による漏液、破裂、発火の危険といった安全性の問題を抱えており、電解液の固体化、すなわち固体電解質の開発が活発に行われている。

**【0003】**

この固体電解質は、ポリマー材料を用いるのが一般的で、従来からポリオキシエチレン鎖を有する材料を始め、各種の材料が検討さ

weight, and it utilizes for a portable-type electronic-equipment: mobile telephone, a notebook PC, a portable personal computer, a Personal Digital Assistant (PDA), MD deck, a video camera, a digital camera, etc. it is small-sized and light-weighted and indispensable for various portable equipment with a comparatively big power consumption.

By the way, in the present lithium ion secondary battery, the liquid electrolyte which dissolved lithium electrolyte salt in the electrolyte solvent which was mainly concerned with the propylene carbonate, the ethylene carbonate, etc. as the electrolyte, i.e., the thing which is using electrolyte, is almost the case.

However, the battery which uses such electrolyte has problem of leaking, leaking by rising inner pressure (originating in the steam pressure by the solvent in electrolyte and getting higher inner pressure according to lower boiling point ) at the time of rising temperature (it happens at the time of heat generation when using it or charging/discharging it, at the time of misuse, at the time of short-circuit, i.e. using plural batteries with positive-and/or-negative insertion of the part, at the time of exploring to high temperature in the environment, or at the time of soldering when built-in of a device, etc.) A solidification of electrolyte, i.e., development of a solid electrolyte, is performed actively.

**[0003]**

As for this solid electrolyte, it is common to use polymer material, and various kinds of material including the material which conventionally has a polyoxyethylene strand has been examined.



れてきたが、これらの材料では最も基本的な特性であるイオン導電性が液状電解質に比べ大きく劣り、未だ実用できるレベルに到達していない。そこで最近では、液状電解質をポリマー材料でゲル状態としたポリマーゲル型固体電解質の開発が活発化しており、現在のところ、液状電解質に近いイオン導電性が得られつつあることもあって、一部用途では実用化されつつある。

**[0004]**

また、シート状の薄型電池においては、現在、(1) 正、負極を形成した後、この電極面あるいは正、負極の間に挿入されるセパレータあるいは不織布等に、ポリフッ化ビニリデン系、ポリアクリロニトリル系のポリマーを溶剤あるいは分散媒を用いて溶液、エマルジョン、ディスパーションにする等、あるいは加熱溶融して液状化して塗布し、乾燥(エマルジョン、ディスパーションの場合は単なる乾燥ではなくポリマー粒子が一体化する：造膜も必要)した後、電解質塩と電解液溶媒からなる電解液に浸して膨潤させゲルを形成させる方法；

(2) 架橋性のモノマー、オリゴマー等を含んだ電解液を、電極面あるいは正、負極の間に挿入されるセパレータあるいは不織布等に塗布し、加熱あるいは紫外線等の

However, with such material, ion electroconductivity which is the most fundamental property is greatly inferior compared with a liquid electrolyte, and has not reached a still usable level.

So, recently, development of the polymer-gel type solid electrolyte which made the liquid electrolyte the gel state with polymer material is activating, at present, ion electroconductivity near a liquid electrolyte may be acquired.

A part is being put in practical use for an application.

**[0004]**

Moreover, in a sheet-like thin battery, at present, (1) USING SOLVENT OR DISPERSION MEDIUM FOR SEPARATOR OR NONWOVEN FABRIC INSERTED BETWEEN THIS ELECTRODE SURFACE OR POSITIVE, AND NEGATIVE ELECTRODE, AND MAKING POLYMER OF POLYVINYLIDENE-FLUORIDE TYPE AND POLYACRYLONITRILE TYPE IT AT SOLUTION, EMULSION, AND DISPERSION, AFTER FORMING POSITIVE AND NEGATIVE ELECTRODE ETC. OR HEAT-MELTING, AND LIQUEFYING AND APPLYING,

Method to dip in the electrolyte which is made up of electrolyte salt and electrolyte solvent, to let it swell, and to form the gel after drying (film forming which not mere drying but polymer particles unify is also required in the case of an emulsion and a dispersion);

(2) APPLY TO SEPARATOR OR NONWOVEN FABRIC ETC. IN WHICH ELECTROLYTE CONTAINING CROSSLINKABLE MONOMER, OLIGOMER, ETC. IS INSERTED BETWEEN

放射線でポリマーを架橋、ゲルを形成してセパレータあるいは不織布等を挟み込んだ状態で正負の両電極を貼り合わせる方法、あるいは貼り合わせた後に加熱してポリマーを架橋、ゲルを形成させる方法等種々の方法が採用されているが、いずれの方法にしても、塗布、乾燥(造膜を含む)、貼り合わせ、膨潤等の各工程に応じた専用の設備を必要とする。

ELECTRODE SURFACE OR POSITIVE, AND NEGATIVE ELECTRODE, various methods, such as the method of bonding the both electrodes of positive and/or negative, where it crosslinked the polymer with radiations, such as heat or ultraviolet rays, it formed the gel and a separator or a nonwoven fabric is put, or a method of heating, after bonding, crosslinking a polymer and forming the gel, are adopted. However, even if in any method, it needs the installation for exclusive use according to each process, such as an application, drying (a film forming is included), a bonding and a swelling.

**【0005】**

また、(1)の方法で用いるポリマーは電解液に溶解してはならず(膨潤することは必要)、しかし、反面、塗布するためには何らかの方法(溶剤あるいは分散媒を用いて溶液、エマルジョン、ディスパージョンにする等)で液状とすることが必要なため非架橋のポリマーであることが必要で(架橋ポリマーでは溶液化はできず、エマルジョンあるいはディスパージョンとしても造膜ができない)、現状では使用可能なポリマーがポリフッ化ビニリデン系、ポリアクリロニトリル系等に限定され、また自然膨潤でゲルを形成するため、膨潤が不均一、不十分になりやすく、ゲルを形成するポリマー量も多くなる。さらに、電極、セパレータあるいは不織布を捲回あるいは積層した後に膨

**【0005】**

Moreover, don't dissolve the polymer which is used by the method (1) in electrolyte (to swell is required), however, on the other hand, in order to apply, it is a certain method (it uses the solvent or a dispersion medium and is a solution).

Since it is required to make liquid by any method (making solvent, emulsion or dispersion using solution or dispersion medium) to apply, it is required to be the polymer of a non-bridge (a solution-making is impossible in a crosslinked polymer, a film-forming is impossible in an emulsion and a dispersion).

and which can be used in the present is limited to a polyvinylidene-fluoride type, a polyacrylonitrile type, etc., moreover, in order to form the gel by natural swelling, a swelling becomes unevenly and inadequate easily and the amount of polymers which forms the gel also increases.

潤させるのが便利であるが、その場合は電解液が十分に行き渡り難く、さらに膨潤が不完全になりやすく、また、膨潤に長時間を要するという問題がある。

**[0006]**

また、(2)の方法において塗布時は、低分子のモノマー、オリゴマー等を含んだ電解液を用いて架橋により一括してゲルを形成する方法で、自然膨潤といった手段をとる必要がなく、一見理想的と見えるが、電解液溶媒を含んだ状態で塗布するため、塗布および架橋時に電解液溶媒が揮散しやすく、低沸点の電解液溶媒は使用できないという問題を有する。低沸点の電解液溶媒は、良好なイオン導電性(特に低温時のイオン導電性)を得るためには重要な溶媒(液状電解質を使用した円筒型、角型等従来の電池には良好な特性、特に低温における良好な特性を得るため、低沸点の電解液溶媒、例えば炭酸ジメチル、炭酸メチルエチル、炭酸ジエチル、ジメトキシエタン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等が適宜用いられる)で、(2)の方法によって製造されるシート型では、これら低沸点電解液溶媒が使用できず、良好な特性が得難いという大きな問題を有する。従って、用い

Furthermore, it is convenient to swell the electrode, a separator, or a nonwoven fabric, a winding or after laminating.

However, it cannot fully spread electrolyte in that case, and a swelling becomes imperfect further easily, and there is a problem that a swelling takes a long time.

**[0006]**

Moreover, In the method of (2), it is the method of bundling up by crosslinking using the electrolyte containing a low molecular monomer, an oligomer, etc., and forming the gel, and it is not necessary to take the means of a natural swelling at the time of an application, and it is visible in it being ideal apparently.

However, where the electrolyte solvent is included, in order to apply, it is easy to vaporize the electrolyte solvent at the time of an application and crosslinking, and the electrolyte solvent of a low-boiling point of view has the problem that it cannot use it.

In order to obtain good ion electroconductivity (particularly, ion electroconductivity at low temperature), an electrolyte solvent with a low-boiling point is an important solvent (in order to acquire a good property, especially the good property that it can set at low temperature, on the battery of the past, such as cylindrical shape, a square shape, etc. which use a liquid electrolyte, the electrolyte solvent of a low-boiling point of view, for example, a dimethyl carbonate, the carbonic acid methyl ethyl, diethyl carbonate, a dimethoxyethane, a methyl propionate, an ethylpropionate, etc. are used suitably). But the sheet type manufactured

ることができる高沸点の炭酸エチレンと炭酸プロピレンが中心とならざるを得ないが、炭酸エチレンはその沸点が高く(36℃)、単独では用いることができず、炭酸プロピレン(融点: -49℃)を単独あるいは炭酸エチレンに混合して用いなければならない。また、炭酸プロピレンは負極にグラファイト系の炭素材料を用いることができず(炭酸プロピレンが分解する)、使用可能な炭素材料は、ハードカーボン等の非晶性の材料という制限を有する。このグラファイト系炭素材料は、放電時の電圧を一定の値に維持しやすいという優れた特性を有するが、(2)の方法による電池では残念ながら用いることができないという欠点も併せて有している。

**【0007】**

加えて、上述のこれらのポリマーゲル型の固体電解質は、液状電解質に近いイオン導電性が得られつつあるとは云うものの、依然液状電解質に比べれば劣っており、比較的大きな放電電流が要求される用途には供し得ず、従来の液状電解質を使用した電池の代替には不十分な性能しか発揮できない(内部抵抗が少々高くても

by the method of (2) cannot use these solvent with a low-boiling point and has a big problem that a good property is difficult to get.

Therefore, the ethylene carbonate and propylene carbonate of a high boiling point which can be used cannot but take the lead.

However, if the boiling point of an ethylene carbonate is by itself highly (36 degrees C), it cannot use it, but it must mix and use a propylene carbonate (melting point: -49 degree C) for by itself or an ethylene carbonate.

Moreover, a propylene carbonate cannot use the carbon material of a graphite type for a negative electrode (a propylene carbonate degrades), but the carbon material which can be used has limitation of non-crystalline material, such as a hard carbon.

This graphite type carbon material has the outstanding property of being easy to maintain the voltage at the time of discharge to a fixed value.

However, by the battery by the method of (2), it also has collectively the disadvantage that it cannot use though regrettable.

**【0007】**

In addition, although ion electroconductivity near a liquid electrolyte is being acquired, if these above-mentioned polymer-gels type solid electrolyte is compared with liquid electrolyte, it is inferior, it cannot use for the application as which a comparatively big discharging current is demanded, and can demonstrate only inadequate capability for an alternative of the battery which uses the liquid electrolyte of the past (put in practical use for the small

使用可能な小放電電流用途向けには実用化されつつあり、従来のシート型電池等はその典型的な例である)。この最大要因は、ゲルという固体性状を得るためポリマーというイオン導電性に対して全く有害無益な成分を比較的多量に含まなければ、ゲルを形成できないことにある。このポリマーゲル型固体電解質のイオン導電性向上を目指すため、ゲル中のポリマー成分量の低減や高誘電率ポリマーの使用など、ポリマー含有量とポリマー構造の両面から検討が加えられている。

discharging-current applications which can be used even if internal resistance is a little high.

The sheet type battery of the past etc. is the typical example).

The biggest factor is that in order to acquire the shape of substance of the gel, a polymer which is the component more injurious than beneficial to ion has to be included comparatively so much to form the gel.

In order to aim at an ion electroconductive improvement of this polymer-gel type solid electrolyte, examination is added from both surfaces of polymer contents, such as reduction of the amount of polymer component in the gel, and use of a high-dielectric-constant polymer, and the polymer structure.

**[0008]****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、これらの問題を解決すべく鋭意研究を進めたところ、オキセタン環含有ポリマーを電解液溶媒とリチウム電解質塩の溶液(電解液)中、カチオン重合開始剤の存在下で架橋させることにより、ポリマー含有量5%(重量%、以下同様)以下の極端に少ない量でも、ゲルから電解液が分離(ブリード)しないので、良好なゲルを形成できることを見出した。また、特定のリチウム電解質塩を用いれば、カチオン重合開始剤を省略できること、および電解液溶媒として特定の組合せ、特に低分子カルボン酸エステル類

**[0008]****[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]**

Since electrolyte did not separate from the gel in an extremely small quantity below 5% (weight% and the following -- similar) of polymer contents by crosslinking an oxetane ring content polymer in the presence of a cationic initiator among the solution (electrolyte) of the electrolyte solvent and lithium electrolyte salt when earnest research was advanced that it should solve these problems (bleeding), the present inventors discovered that it could form the good gel.

Moreover, combination specific as that a cationic initiator is omissible and electrolyte solvent if specific lithium electrolyte salt is used, particularly by use of low molecular carboxylates, it also discovered that ion

の使用によって、イオン導電性が飛躍的に向上しうることを見出した。本発明者らは、これらの知見に基づき、上記成分を含む液状の固体電解質用架橋性組成物を使用し、これを従来の液状電解質と同様な既存のリチウムイオン2次電池用に架橋させれば、ポリマー固体の形成によって系のゲル化が起こり、上述の諸問題を一挙に解決し、液状電解質を使用したリチウムイオン2次電池と比較して勝るとも劣らない優れた特性を有するポリマーゲル型の固体電解質リチウムイオン2次電池が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

**【0009】**

なお、カチオン重合を利用したポリマー電解質に関し、既に日本特許第2925231号(平成11年7月28日発行)において、「エポキシ基を有する化合物のエポキシ同士のカチオン開環重合により形成された高分子化合物がイオン性塩(リチウム電解質塩を包含)および該イオン性塩に相溶しうる化合物(電解液溶媒を包含)を含有していることから成る高分子固体電解質」が提案されている。しかし、ここでの上記エポキシ基を有する化合物は、「重合により網状構造を有する高分子化合物となるもの」と定義付けされているが、具体的には、式：

electroconductivity could improve greatly.

The present inventors uses the liquid crosslinkable composition for solid electrolytes containing the above-mentioned component based on these findings, if this is made to crosslink for the existing lithium ion secondary batteries similar as the liquid electrolyte of the past, by formation of a polymer solid, a gelling of a type will take place and it will solve the above-mentioned problems of several at once, it discovers that the polymer-gel type solid-electrolyte lithium ion secondary battery which has the outstanding property which is not inferior even if it excels compared with the lithium ion secondary battery which uses a liquid electrolyte is obtained, it came to complete this invention.

**【0009】**

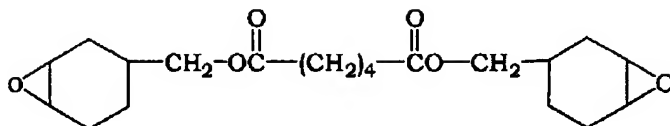
In addition, it is related with the polymer electrolyte using cationic polymerization, it already sets in JP Patent 2925231 (July 28, Heisei 11 issue), "The polymer solid electrolyte which constitutes of containing the compound (it including the electrolyte solvent) in which the high molecular compound formed of the cation ring opening polymerization of the epoxies of a compound which have an epoxy group can carry out compatibility to ionic salt (it includes lithium electrolyte salt) and this ionic salt" is proposed.

Thus, it defines the compound which has the above-mentioned epoxy group here as "the thing used as the high molecular compound which has a network structure by polymerization", and it is carried out.

However, it is a formula specifically. :

【化5】

[FORMULA 5]



の脂環式エポキシ化合物や、ビスフェノール系エポキシ化合物の2種のみが例示されているにすぎず、本発明のオキセタン環含有ラジカル共重合ポリマーとは明らかに相違する。また、該先行特許の高分子固体電解質中のポリマー含有量は、たとえばその実施例2の配合組成から算出すると、約47%にも及び、イオン伝導度も $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  (25℃)とあり、実用的レベルとは云えない。これに対して、本発明ではポリマー含有量5%以下が特徴で、イオン伝導度(イオン導電性)も後記実施例に示される通り、前者の10倍乃至20倍もの値を示すことが認められる。

【0010】

すなわち、本発明は、(1)オキセタン環含有ポリマー、(2)カチオン重合開始剤、(3)電解液溶媒、および(4)リチウム電解質塩から成り、上記オキセタン環含有ポリマー(1)が総量中5%以下である液

Since only two sorts, these alicyclic epoxy compounds and a bisphenol type epoxy compound, are only shown, it is clearly different from the oxetane ring content radical copolymerization polymer of this invention.

Moreover, when the polymer content in the polymer solid electrolyte of this precedence patent is computed, for example from the composition of that Example 2, it attains also to about 47% and also has an ionic conductivity with  $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  (25 degrees C).

It cannot mention it a practical level.

On the other hand, it is admitted that 5 % or less of polymer contents shows one 10 times thru/or 20 times no less than the former value of this in the characteristics in this invention as an ionic conductivity (ion electroconductivity) is also shown in an after-mentioned Example.

【0010】

That is, this invention, comprises (1) OXETANE RING CONTENT POLYMER, (2) CATIONIC INITIATOR, (3) ELECTROLYTE SOLVENT, and (4) lithium electrolyte salt, and the above-mentioned oxetane ring content polymer (1) let the liquid crosslinkable composition for

状の固体電解質用架橋性組成物（以下、液状組成物と称す）を、リチウムイオン2次電池用に架橋によってゲル化せしめポリマー固体電解質化したことを特徴とするポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池を提供するものである。

solid electrolytes (it calls a liquid composition hereafter) which is 5 % or less among a total amount gelatinize for lithium ion secondary batteries by crosslinking, and formed it into the polymer solid electrolyte.

It provides the polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery characterized by the above-mentioned.

**[0011]**

本発明におけるオキセタン環含有ポリマー(1)は、ポリマー構造内にオキセタン環を複数個有するポリマーであって、ポリマーの骨格構造を問うものではないが、簡便なラジカル重合でも容易に得ることができる。すなわち、オキセタン環を有するラジカル重合性モノマー（以下、オキセタン重合モノマーと称す）および必要に応じてエポキシ基を有するラジカル重合性モノマー（以下、エポキシ重合モノマーと称す）と、他のラジカル重合性モノマーとをラジカル重合させることによって製造され、通常分子量が10000以上に設定されている。分子量が10000未満であると、ゲルを形成するのに必要なポリマー量が多く必要になる傾向にある。なお、分子量の上限には特に制限はないが、後記液状組成物の液状（溶液状態）を維持する上で、上限を100万程度、好ましくは50万程度に抑えることが適当である。

**[0011]**

The oxetane ring content polymer (1) in this invention is a polymer which has two or more oxetane rings in the polymer structure, comprised such that it does not ask the skeletal structure of a polymer.

However, it can also obtain simple radical polymerization easily.

That is, it manufactures by radical polymerizing the radically polymerizable monomer (it calling an oxetane polymerization monomer hereafter) which has an oxetane ring and the radically polymerizable monomer (it calling an epoxy polymerization monomer hereafter) which has an epoxy group as required, and another radically polymerizable monomer, usually, molecular weight is set or more to 10000.

It is in the trend for many amounts of polymers required in order to form the gel as molecular weight is less than 10000 to be needed.

In addition, although there is no limitation in particular in the upper limit of molecular weight, when maintaining the liquid (solution state) of an after-mentioned liquid composition, it is about 1 million about an upper limit, restraining about to 500,000 preferably is appropriate.



**[0012]**

上記ラジカル重合は通常、ラジカル重合開始剤[たとえばN,N'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルN,N'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等]および必要に応じてメルカプタン類などの分子量調整剤を用いて行なうことができ、その際、得られるポリマーの分子量が比較的大きいため、溶媒中60～80℃程度の温度で行なう溶液重合が好適である。溶媒としては、後記電解液溶媒(3)に例示される環状炭酸エステル類、鎖状炭酸エステル類、低分子カルボン酸エステル類の使用が好ましい。

**[0012]**

Since a radical polymerization initiator [for example, N,N'- azobisisobutyronitril, dimethyl N,N'- azobis (2-methyl propionate), benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, etc.] and the molecular weight of a polymer which can carry out using regulators, such as mercaptans, as required and is obtained in that case are comparatively large, the solution polymerization which it performs at the temperature which is about 60 - 80 degrees C among the solvent is usually suitable for above-mentioned radical polymerization.

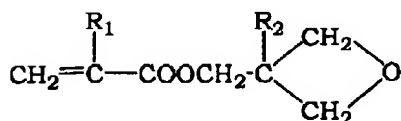
As solvent, use of the annular carbonate esters shown by the after-mentioned electrolyte solvent (3), chain-like carbonate esters, and low molecular carboxylates is desirable.

**[0013]**

上記オキセタン重合モノマーとしては、たとえば式：

**[0013]**

As the above-mentioned oxetane polymerization monomer, it is a formula, for example. :

**[化6]****[FORMULA 6]**

(式中、R<sub>1</sub> はHまたはCH<sub>3</sub>; およびR<sub>2</sub> はHまたは炭素数1～6のアルキルである)の(メタ)アクリルモノマー、具体的には、(3-オキセ

(In the Formula, R<sub>1</sub> is H or CH<sub>3</sub>; and R<sub>2</sub> is H or a C1 - 6 alkyl) the (meth) acryl monomer, specifically, the (meth) acryl monomer a methyl (3-oxetanyl) (meth)acrylate, a methyl (3-methyl

タニル)メチル(メタ)アクリレート、  
 (3-メチル-3-オキシタニル)メ  
 チル(メタ)アクリレート、(3-エチ  
 ル-3-オキシタニル)メチル(メ  
 タ)アクリレート、(3-ブチル-3  
 -オキシタニル)メチル(メタ)ア  
 クリレート、(3-ヘキシル-3-オキ  
 セタニル)メチル(メタ)アクリレート  
 等が挙げられ、これらの少なくとも  
 1種を使用する。使用量は通常、  
 上記エポキシ重合モノマーを用い  
 ない場合、モノマー全量中5~5  
 0%、好ましくは10~30%の範囲  
 で選定する。5%未満では、ゲル  
 化に要するポリマー量の増大を招  
 き、また50%を越えると、ゲルから  
 電解液が分離(ブリード)する傾向  
 にある。なお、本明細書におい  
 て、「(メタ)アクリル」とは、アクリル  
 とメタクリルを意味し、「(メタ)アクリ  
 レート」とは、アクリレートとメタクリ  
 レートを意味する。

-3- oxetanyl) (meth)acrylate, a methyl (3-ethyl  
 -3- oxetanyl) (meth)acrylate, a methyl (3-butyl-  
 3-oxetanyl) (meth)acrylate, a methyl (3-hexyl-  
 3-oxetanyl) (meth)acrylate, etc. are mentioned.

It uses these at least 1 type.

The amount used is usually 5 to 50% among  
 the monomer whole quantity, when not using  
 the above-mentioned epoxy polymerization  
 monomer, preferably it specifies in 10 to 30% of  
 range.

If it is less than 5 %, when increase of the  
 amount of polymers which a gelling takes is  
 caused and exceeded 50%, it is in the trend  
 which electrolyte separates from the gel  
 (bleeding).

In addition, it sets on these specifications, a  
 "(meth)acryl" means an acryl and a methacryl, a  
 "(meth)acrylate" means an acrylate and a  
 methacrylate.

#### 【0014】

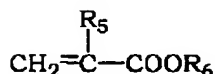
上記必要に応じて用いられるエポ  
 キシ重合モノマーとしては、たとえ  
 ば

#### 【0014】

As the epoxy polymerization monomer used as  
 required the above

For example

#### 【化7】



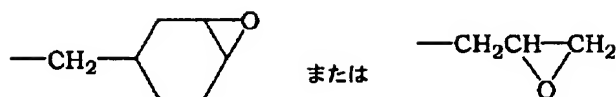
#### 【FORMULA 7】

(式中、R<sub>5</sub> はHまたはCH<sub>3</sub>; およ (In the Formula, R<sub>5</sub> is H or CH<sub>3</sub>.; and

びR<sub>6</sub>はR<sub>6</sub> is

【化8】

[FORMULA 8]



or

である)の(メタ)アクリレート、具体的には、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートが挙げられ、これらの少なくとも1種を使用する。使用量は通常、オキセタン重合モノマーとの合計量中エポキシ重合モノマーの割合が90%以下となるように、および該両モノマーの合計量がモノマー全量中5~50%、好ましくは10~30%となるように選定すればよい。

) (meth) acrylate, specifically, a 3,4- epoxy cyclohexyl methyl (meth)acrylate and the glycidyl (meth)acrylate are mentioned, it uses these at least 1 type.

For the amount to be used, usually, what is sufficient is just to specify so that the ratio of the epoxy polymerization monomer in a total amount with an oxetane polymerization monomer may become 90% or less, and both this monomer may become 5 to 50%, preferably 10 to 30%, among the monomer whole quantity.

【0015】

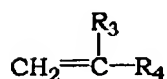
上記他のラジカル重合性モノマーとしては、式:

【0015】

As the above-mentioned other radically polymerizable monomer, it is a formula. :

【化9】

[FORMULA 9]



(式中、R<sub>3</sub> はHまたはCH<sub>3</sub>; およびR<sub>4</sub> は-COOCH<sub>3</sub>、-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、

(In the Formula, R<sub>3</sub> is H or CH<sub>3</sub>; and R<sub>4</sub> is -COOCH<sub>3</sub>, -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -COOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,

$\text{H}_5$ 、 $-\text{COOC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-3}\text{CH}_3$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-3}\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{1-3}\text{CH}_3$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{1-3}\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OCOCH}_3$  or  $-\text{OCOC}_2\text{H}_5$  the vinyl type or (meth) acrylic-type monomer is suitable.

In addition, although the thing except being these can also be used, if affinity with the electrolyte solvent (3) to be used is low, electrolyte may separate from the gel (bleeding).

Thus, it is sufficient to use together with epoxy-group polymer with molecular weight of 10000 or more, which is obtained by a radical polymerizing the radically polymerizable monomer which has the above-mentioned epoxy group for the oxetane ring content polymer (1) manufactured independently in a part of use or this oxetane ring content polymer (1), and another radically polymerizable monomer on conditions similar to the above.

$\text{H}_5$ 、 $-\text{COOC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-3}\text{CH}_3$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-3}\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{1-3}\text{CH}_3$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{1-3}\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OCOCH}_3$  or  $-\text{OCOC}_2\text{H}_5$  the vinyl type or (meth) acrylic-type monomer is suitable.

In addition, although the thing except being these can also be used, if affinity with the electrolyte solvent (3) to be used is low, electrolyte may separate from the gel (bleeding).

Thus, it is sufficient to use together with epoxy-group polymer with molecular weight of 10000 or more, which is obtained by a radical polymerizing the radically polymerizable monomer which has the above-mentioned epoxy group for the oxetane ring content polymer (1) manufactured independently in a part of use or this oxetane ring content polymer (1), and another radically polymerizable monomer on conditions similar to the above.

H<sub>5</sub>、-COOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、-COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、-COO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1-3</sub>CH<sub>3</sub>、-COO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1-3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-COO(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>1-3</sub>CH<sub>3</sub>、-COO(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>1-3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-OCOCH<sub>3</sub> or -OCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>である)のビニル系もしくは(メタ)アクリル系モノマーが好適である。なお、これら以外のものも使用可能であるが、使用する電解液溶媒(3)との親和性が低いと、ゲルから電解液が分離(ブリード)する場合がある。このようにして製造されるオキセタン環含有ポリマー(1)を単独で使用、あるいは該オキセタン環含有ポリマー(1)の一部に、上記エポキシ基を有するラジカル重合性モノマーと他のラジカル重合性モノマーとを上記と同様な条件下でラジカル共重合させることにより得られる分子量10000以上のエポキシ基含有ポリマーを併用してもよい。

#### [0016]

本発明におけるカチオン重合開始剤(2)としては、各種のオニウム塩(たとえばアンモニウム、ホスホニウム、アルソニウム、スチボニウム、スルホニウム、ヨードニウムなどのカチオンの、 $-\text{BF}_4$ 、 $-\text{PF}_6$ 、 $-\text{SbF}_6$ 、 $-\text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $-\text{ClO}_4$ などのアニオン塩等)が使用できるが、本発明でこれらオニウム塩を使用せずとも、リチウム電解質塩(4)であるヘキサフルオロリン

#### [0016]

As a cationic initiator (2) in this invention, it can use various kinds of onium salt (for example, anion salt, such as  $-\text{BF}_4$   $-\text{PF}_6$ ,  $-\text{SbF}_6$ ,  $-\text{CF}_3\text{SO}_3$ , and  $-\text{ClO}_4$  etc. of cations, such as an ammonium, phosphonium, arsonium, stibonium, a sulphonium, and an iodonium,). However, if hexafluoro-phosphate lithium and/or the lithium tetrafluoroborate which are lithium electrolyte salt (4) are utilized even if it does not use these onium salt by this invention, in addition to an effect of original lithium electrolyte

酸リチウムおよび／またはテトラフルオロホウ酸リチウムを利用すれば、本来のリチウム電解質塩の作用に加え、当該カチオン重合開始剤としても作用することができ、好都合である。カチオン重合開始剤の使用は、電解質にとって余分な成分であり、その分イオン導電性の低下につながり、その他製造工程の煩雑化、コストの上昇等を伴う。当然、カチオン重合開始剤の一部として、オニウム塩にヘキサフルオロリン酸リチウムやテトラフルオロホウ酸リチウムを併用することも可能である。

**[0017]**

本発明における電解液溶媒(3)としては、たとえば環状炭酸エステル類(炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレンなど);鎖状炭酸エステル類(炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチル・エチル、炭酸メチル・n-プロピルなどの対称および非対称型を包含);環状エステル類(ラクトン類)( $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトンなど);環状エーテル類(テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフランなど);低分子カルボン酸エステル類(酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸ブチルなど);鎖状エーテル類(ジメトキシエタン、メトキシエ

salt, it can act also as said cationic initiator, and is convenient.

Use of a cationic initiator is the component excessive for an electrolyte.

It leads to a decline of the part ion electroconductivity, in addition is brought with a complicated production process, and rising cost etc.

Naturally, it can also use together hexafluoro-phosphate lithium and a lithium tetrafluoroborate in onium salt as a part of cationic initiator.

**[0017]**

As electrolyte solvent (3) in this invention, they are annular carbonate esters (an ethylene carbonate, a propylene carbonate, a carbonic acid butylene, etc.), for example.;

Chain-like carbonate esters (it includes the symmetry and asymmetrical types, such as a dimethyl carbonate, diethyl carbonate, carbonic acid methyl ethyl, and a carbonic acid methyl, n-propyl);

Cyclic ester (lactone) (a ( $\gamma$ )-butyrolactone, a ( $\gamma$ )-valerolactone, etc.);

Cyclic ether (tetrahydrofuran, methyl-tetrahydrofuran, etc.);

Low molecular carboxylates (ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, a methyl propionate, an ethylpropionate, a propionic-acid propyl, a methyl butyrate, butyric-acid butyl, etc.);

Chain-like ether (a dimethoxyethane, a methoxy

キシエタンなど);シアノエチル基含有化合物(メチル・2-シアノエチルエーテル、エチル・2-シアノエチルエーテル、ビス2-シアノエチルエーテル、炭酸メチル・2-シアノエチル、プロピオン酸2-シアノエチルなど)が挙げられ、これらの群から選ばれる少なくとも1種を用いる。特に、環状炭酸エステル類、環状エステル類の高誘電率溶媒に鎖状炭酸エステル類、低分子カルボン酸エステル類を混合して用いることが好ましく、更には、環状炭酸エステル類である炭酸エチレン、炭酸プロピレンと、鎖状炭酸エステル類である炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチル・エチルと低分子カルボン酸エステル類の内、分子を構成する炭素の総数が4~6の鎖状エステルである酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチルとの混合物を用いることが好ましく、更に、これらの内、炭素総数5の鎖状エステルである酢酸プロピル、プロピオン酸エチル、酪酸メチルの使用が好ましい。また、その混合比率を、環状炭酸エステル類/鎖状炭酸エステル類/低分子カルボン酸エステル類=10~50:0~50:50~90(重量比)に設定し、かつ低分子カルボン酸エステル類を溶媒全体の50%以上を設定することが好ましい。な

ethoxyethane, etc.);

Cyanoethyl group content compounds (a methyl and 2-cyanoethyl ether, the ethyl and 2-cyanoethyl ether, bis 2-cyanoethyl ether, a carbonic acid methyl and 2-cyanoethyl, a propionic-acid 2-cyanoethyl, etc.) are mentioned, it uses at least 1 type chosen from these groups.

It is desirable to mix and use chain-like carbonate esters and low molecular carboxylates for the high-dielectric-constant solvent of annular carbonate esters and cyclic ester particularly -- further

It is desirable to use a blend with the ethylene carbonate and propylene carbonate which are annular carbonate esters, and the dimethyl carbonate which are chain-like carbonate esters, inside of diethyl carbonate, the carbonic acid methyl ethyl, and low molecular carboxylates, ethyl acetate which is chain-like ester of the total 4-6 of the carbon which comprises the molecule, propyl acetate, butyl acetate, a methyl propionate, an ethylpropionate, a propionic-acid propyl and a methyl butyrate, and further among these, use of propyl acetate which is chain-like ester of the carbon total 5, an ethylpropionate, and a methyl butyrate is desirable.

Moreover, the blend ratio is set as annular carbonate-esters / chain-like carbonate-esters/low molecular carboxylates = 10-50:0-50:50-90 (weight ratio)

And it is desirable to set low molecular carboxylates as 50 % or more of the whole solvent.

In addition, in the above-mentioned low

お、上記低分子カルボン酸エステル類にあって、分子を構成する炭素の総数が4未満では、溶媒の沸点が低すぎ、電池にした場合、高温時に電池内圧がアップするという問題が生じ易く、また炭素総数7以上では、イオン導電性が低下して電池の特性が低下する傾向にある。これら電解液溶媒(3)にあって、その種類および配合割合はイオン導電性への影響度が大きく、その結果、電池の内部抵抗、電流負荷特性、低温時の電流負荷特性等の電池の充放電特性、および溶媒の化学構造による電気化学的な安定性等の影響による電池の寿命に対して、大きな影響を与えるため、慎重に決定される。

**[0018]**

本発明におけるリチウム電解質塩(4)は、電解液溶媒(3)への溶解性に優れ、高イオン導電性と酸化～還元電位に高耐性の陰イオン(酸基)で構成されるものが好ましく、特に限定されるものではないが、たとえば過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等が挙げられ、これらの少なくとも1種を用いる。特に、テトラフルオロホウ酸リチウムとヘキサフルオロリン

molecular carboxylates, if the total of the carbon which comprises the molecule was less than four, the boiling point of the solvent is too low and when a battery is produced from it, it easily produces the problem that a battery internal pressure rises at the time of high temperature, and is in the trend for ion electroconductivity to fall and for the property of a battery to fall, in seven or more carbon totals.

In the these electrolyte solvent (3), the kind and mixture ratio have a large degree of incidence to ion electroconductivity, as a result since they have big influence to the life span of the battery under the influence of the electrochemical stability by the charge-and-discharge property of batteries, such as internal resistance of a battery, an electric-current load characteristic, and an electric-current load characteristic at the time of low temperature, and the chemical structure of the solvent etc., they are decided carefully.

**[0018]**

The lithium electrolyte salt (4) in this invention is excellent in the solubility to the electrolyte solvent (3), although what comprises anions (acidic radical) of high resistance is desirable to high ion electroconductivity and an oxidation-reduction potential and is not limited in particular to them, a lithium perchlorate, a lithium tetrafluoroborate, hexafluoro-phosphate lithium, trifluoro methanesulfonic acid lithium, etc. are mentioned, for example, it uses these at least 1 type.

When good ion electroconductivity is acquired, since particularly a lithium tetrafluoroborate and

酸リチウムは、良好なイオン導電性が得られる上、オキセタン環含有ポリマー(1)を架橋する作用を併せ持つため好ましい存在である。これらリチウム電解質塩(4)の濃度は通常、1モル/dm<sup>3</sup>前後が適用されるが、特に限定するものではない。

hexafluoro-phosphate lithium have the effect which crosslinks an oxetane ring content polymer (1), they are a desirable presence.

The about 1-mol /dm<sup>3</sup> is usually applied to concentration of these lithium electrolyte salt (4).

However, it does not limit in particular.

**【0019】****【発明の実施の形態】**

本発明に係るポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池は、上述のオキセタン環含有ポリマー(1)またはこれにエポキシ基含有ポリマーを併用したもの、カチオン重合開始剤(2)、電解液溶媒(3)およびリチウム電解質塩(4)を成分とし、これらを混合溶解して得られる低粘度の液状組成物を、固体電解質用架橋性組成物として使用することを特徴とし、以下の手順に従って製造することができる。

**【0019】****[EMBODIMENT OF THE INVENTION]**

The polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery based on this invention uses as the component, the above-mentioned oxetane ring content polymer (1) or what used the epoxy-group content polymer together with this, a cationic initiator (2), the electrolyte solvent (3), and lithium electrolyte salt (4), it is characterized by using the liquid composition of the low-viscosity obtained by mix-dissolving these as a crosslinkable composition for solid electrolytes, it can manufacture according to the following procedures.

**【0020】**

先ず、上記液状組成物総量中におけるオキセタン環含有ポリマー(1)および必要に応じてエポキシ基含有ポリマー(これらを合せて架橋性ポリマーと称す)の占める割合を5%以下にする。すなわち、形成される固体電解質中のポリマー含有量をできるだけ低い値に設定して、イオン導電性の安定

**【0020】**

First, it makes into 5 % or less the oxetane ring content polymer in the above-mentioned liquid composition total amount (1), and the ratio that an epoxy-group content polymer (they are called as crosslinkable polymer in a general term) occupies as required.

That is, it sets the polymer content in the solid electrolyte formed as the lowest possible value, it performs stable maintenance of ion



維持を行なう。次に、液状組成物をそのポットライフ(液状状態の保持によって注入等の取扱いが可能である時間)の制限時間内に、リチウムイオン2次電池用の、電極やセパレータ等のユニットを組み込んだ密閉容器に注入し、電極とセパレータ等のギャップに浸入させた後、常温乃至100℃程度の温度にて、架橋性ポリマーを常温または加熱架橋させることによって容易にゲル化せしめ、ポリマー固体電解質の形成により、目的のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池を得る。

**[0021]**

このようにして、従来の電池生産と同様の工程で新設備も必要とせず、特性と安定性に優れたポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池を得ることができる。従来のポリマーゲル型高分子固体電解質は、イオン導電性にとって有害無益な高分子成分をいかに低減させるかが重要なポイントであるが、むやみに架橋密度を上げても、電解液のゲル保持性の低下によって電解液が分離し易く、またゲルを構成するポリマーの構造自体も大変重要となるが、本発明は、架橋性ポリマーの使用によって、これらの諸問題を解決したものと云える。なお、本発明で用いる液状組成物は、電解液溶媒お

electroconductivity.

Next, it injects a liquid composition into the airtight container which integrated units, such as electrode for lithium ion secondary batteries, and a separator, in the time limit of the pot life (time when it can perform the handling of implantation etc. with holding of a liquid state), after making it infiltrate into gaps, such as electrode and a separator, at normal temperature thru/or the temperature of about 100 degrees C, it gelatinizes a crosslinkable polymer easily normal temperature or by carrying out heat crosslinking, and obtains the target polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery by formation of a polymer solid electrolyte.

**[0021]**

Thus, it does not need a new installation in the process similar to battery production of the past, either, but can obtain the polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery excellent in a property and stability.

The polymer-gel type polymer solid electrolyte of the past has an important point how it reduces the polymeric component more injurious than beneficial for ion electroconductivity.

However, even if it raises a crosslinking density recklessly, it easily separates electrolyte by declining the gel retention of electrolyte, and the structure of the polymer which comprises the gel becomes important..

However, this invention can be mentioned what solved these problems of several by use of a crosslinkable polymer.

よびリチウム電解質塩を変更することにより、リチウムイオン2次電池以外にも、リチウム電池、リチウム2次電池、電気2重層キャパシター、ケミカルコンデンサー、エレクトロクロミックデバイス等のポリマーゲル型高分子固体電解質として使用することもできる。

In addition, The liquid composition which is used by this invention can be used, by altering the electrolyte solvent and lithium electrolyte salt, as polymer-gel type polymer solid electrolytes, such as a lithium cell, a lithium secondary battery, an electric-double-layer capacitor, a chemical capacitor, and an electrochromic device, besides a lithium ion secondary battery.

**【0022】****【実施例】**

次に製造例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

製造例1(オキセタン環含有ポリマーの製造)

予め乾燥窒素ガスで十分に乾燥した1000mlの三口コルベンにて、予めモレキュラーシーブで脱水したメチルメタクリレート108g、予めモレキュラーシーブで脱水した(3-エチル-3-オキセタニル)メチルアクリレート36g、予めモレキュラーシーブで脱水し、減圧蒸留した加温常態の炭酸エチレン432gの混合液に、ジメチルN, N'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.225gを加え、乾燥窒素ガスを導入しながら70℃で攪拌し、そのまま12時間加熱攪拌を続けラジカル重合を行なう。次に温度を40～50℃に下げ、予めモレキュラーシーブで乾燥し、

**[0022]****[EXAMPLES]**

Next, it gives a manufacture example, an Example, and comparative example, and more specifically demonstrates this invention.

Manufacture example 1 (manufacture of an oxetane ring content polymer)

Methylmethacrylate 108g beforehand dehydrated by the molecular sieve in the 1000 ml three-openings Kolben fully beforehand dried by dry-nitrogen gas, and the methyl (3-ethyl -3- oxetanyl) acrylate 36g beforehand dehydrated by the molecular sieve, dehydrating by a molecular sieve beforehand

It stirs at 70 degrees C, adding 0.225g (2-methyl propionate) of dimethyl N,N'-azobises to the mixed liquid of 432g of ethylene carbonates of the heating normal-state which carried out the vacuum distillation, and introducing dry-nitrogen gas into it, it continues heating while stirring then for 12 hours, and performs radical polymerization.

Next, it lowers temperature to 40 - 50 degrees C, and it adds 378g of ethylpropionates which

減圧蒸留したプロピオン酸エチル 378gを加え、全体が均一になるまで攪拌溶解して、オキセタン環含有ポリマーの15%溶液を得る。このポリマー溶液は、無色透明な粘稠液体で、赤外線吸収スペクトル測定の結果、波数980/cmに明確なオキセタン環の特性吸収を有することを確認した。

dried by a molecular sieve beforehand and carried out the vacuum distillation, and it stir-dissolves until the whole becomes uniform, it obtains 15% solution of an oxetane ring content polymer.

This polymer solution is the colorless and transparent viscous liquid, and checked having property absorption of a clear oxetane ring in 980-/cm of wave number as a result of the infrared-absorption-spectrum measurement.

**[0023]**

実施例1(液状組成物Aの調製)  
乾燥窒素ガスを充填したグローブボックス内で、製造例1で得たオキセタン環含有ポリマーの溶液10gと、ヘキサフルオロリン酸リチウムを1モル濃度に溶解した炭酸エチレン/炭酸ジエチル/炭酸ジメチル(10/10/40、重量比)の混合溶媒溶液40gを混合溶解して、液状組成物Aを調製する。液状組成物A中のポリマー濃度は、3.0%である。この液状組成物Aを70℃で加熱架橋せしめ、ゲル化性、ゲルの状態およびイオン伝導度( $10^{-3}\text{S/cm}$ )を評価した。ゲル化性とゲル状態は目視にて、イオン伝導度は、金メッキ電極を組み込んだ密閉セル中に該液状組成物を注入し、密閉状態で70℃×5時間加熱した後冷却して測定用試験体とし、測定はLCZメーターを用い、周波数1KHz、測定温度20℃または-20℃で行なった。結果を下記表1に示す。

**[0023]**

Example 1 (manufacture of the liquid composition A)

Within the glove box filled with dry-nitrogen gas, it mix-dissolves 10g of solutions of the oxetane ring content polymer obtained by the manufacture example 1, and 40g of mixed-solvent solutions of an ethylene carbonate / diethyl carbonate / dimethyl carbonate (10/10/40, weight ratio) which dissolved hexafluoro-phosphate lithium in 1 mole concentration, it prepares the liquid composition A.

The polymer concentration in the liquid composition is 3.0%.

It carried out heat crosslinking of this liquid composition at 70 degrees C, and evaluated the state and ionic conductivity ( $10^{-3}\text{S/cm}$ ) of gelation properties and the gel.

Gelation properties and a gel state are visually.; As the test sample for the measurement of an ionic conductivity, the liquid composition was injected in the sealing cell incorporating the gold-plating electrode, after heating in the state of sealing for 70 degree-C\* 5 hours, it was

cooled. The measurement was performed using LCZ meter at the frequency of 1kHz, 20 degrees C of Measurement temperatures, and -20 degrees C.

A result is shown in the following table 1.

**【0024】**

実施例2(液状組成物Bの調製)  
 実施例1と同様にして、製造例1  
 で得たオキセタン環含有ポリマー  
 の溶液10gと、ヘキサフルオロリン  
 酸リチウムを1.3モル濃度に溶解  
 した炭酸エチレン／炭酸ジメチル  
 ／プロピオン酸エチル(15／15  
 ／70、重量比)の混合溶媒溶液4  
 0gを混合溶解して、液状組成物  
 B(ポリマー濃度3.0%)を調製す  
 る。実施例1と同様に、この液状  
 組成物Bについてゲル化性、ゲル  
 状態およびイオン伝導度を評価  
 し、結果を下記表1に示す。

**【0024】**

Example 2 (manufacture of the liquid composition B)

As same as that of Example 1, it mix-dissolves 10g of solutions of the oxetane ring content polymer obtained by the manufacture example 1, and 40g of mixed-solvent solutions of an ethylene carbonate / dimethyl carbonate / ethylpropionate (15/15/70, weight ratio) which dissolved hexafluoro-phosphate lithium in 1.3 mole concentration, it prepares the liquid composition B (3.0% of polymer concentrations).

It evaluates gelation properties, a gel state, and an ionic conductivity about this liquid composition B like Example 1, a result is shown in the following table 1.

**【表1】**
**[TABLE 1]**

	実 施 例	
	1	2
ゲル化性	○	○
ゲル状態	透明で電解液の ブリードなし	透明で電解質の ブリードなし
イオン伝導度 ( $10^{-8}$ S/cm)		
20℃	8.855	8.904
-20℃	3.925	3.980

Table 1

	Example	
	1	2
gelation properties	○	○
gel state	transparent, no bleed in electrolyte	transparent, no bleed in electrolyte
ionic conductivity ( $10^{-3}\text{S} \cdot \text{cm}$ )		
20°C	8.856	8.904
-20°C	3.925	3.930

表1中、○はゲル化していることを示す。

In Table 1, it is shown that CIRCLE is gelatinizing.

【0025】

比較例1

式:

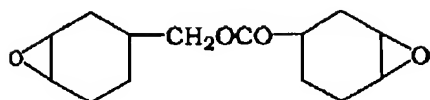
【0025】

Comparative Example 1

Formula :

【化10】

【FORMULA 10】



の低分子脂環式エポキシ化合物 (ダイセル工業(株)製、「セロキサイド2021P」) 2.5gを、ヘキサフルオロリン酸リチウムを1.0モル濃度に溶解した炭酸エチレン/炭酸ジメチル/プロピオン酸エチル(15/15/70、重量比)の混合溶媒溶液47.5gに溶解して、液状組成物C(低分子脂環式エ

It dissolves 2.5g (the product made from Daicel Industry, "Celoxide 2021P") of these low molecular alicyclic epoxy compounds in 47.5g of mixed-solvent solutions of an ethylene carbonate / dimethyl carbonate / ethylpropionate (15/15/70, weight ratio) which dissolved hexafluoro-phosphate lithium in 1.0 mole concentration, it prepares the liquid composition C (5% of low molecular alicyclic

ポキシ化合物濃度5%)を調製する。実施例1と同様に、この液状組成物Cを70℃で加熱重合せしめ、ゲル化性、ゲル状態およびイオン伝導度を評価し、結果を下記表2に示す。

epoxy-compound concentration).

After a heat superposition bundle of this liquid composition C with 70 degrees C, gelation properties, a gel state, and an ionic conductivity were evaluated like Example 1, a result is shown in the following table 2. .

**[0026]**

比較例2, 3

比較例1において、低分子脂環式エポキシ化合物の濃度をそれぞれ、6% (比較例2) または8% (比較例3) とする以外は、同様にして液状組成物D, Eを調製し、ゲル化性、ゲル状態およびイオン伝導度の評価結果を下記表2に示す。

**[0026]**

Comparative example 2, 3

In Comparative Example 1, except respectively making concentration of a low molecular alicyclic epoxy compound into 6% (Comparative Example 2) or 8% (Comparative Example 3), it prepares the liquid compositions D and E similarly, the evaluation result of gelation properties, a gel state, and an ionic conductivity is shown in the following table 2.

**[0027]**

比較例4

式:

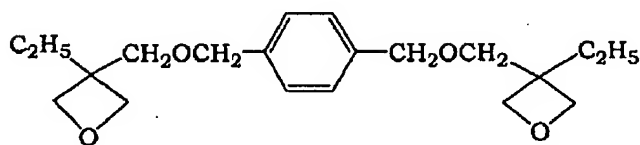
**[0027]**

Comparative Example 4

Formula :

**[化11]**

**[FORMULA 11]**



の低分子オキセタン環含有化合物(宇部興産(株)製、「XDO」)3gを、ヘキサフルオロリン酸リチウムを1.0モル濃度に溶解した炭酸エチレン/炭酸ジメチル/プロ

It dissolves 3g (the Ube Industries, Ltd., Ltd. make, "XDO") of these low molecular oxetane ring content compounds in 47g of mixed-solvent solutions of an ethylene carbonate / dimethyl carbonate / ethylpropionate (15/15/70, weight

ピオン酸エチル(15/15/70、重量比)の混合溶媒溶液47gに溶解して、液状組成物F(低分子オキセタン環含有化合物濃度6%)を調製する。実施例1と同様に、この液状組成物Fを70℃で加熱重合せしめ、ゲル化性、ゲル状態およびイオン伝導度を評価し、結果を下記表2に示す。

**[0028]**

比較例5, 6

比較例4において、低分子オキセタン環含有化合物の濃度をそれぞれ、8% (比較例5) または10% (比較例6) とする以外は、同様にして液状組成物G, Hを調製し、ゲル化性、ゲル状態およびイオン伝導度の評価結果を下記表2に示す。

**[0029]****[表2]**

ratio) which dissolved hexafluoro-phosphate lithium in 1.0 mole concentration, it prepares the liquid composition F (6% of low molecular oxetane ring content compound concentration). After a heat superposition bundle of this liquid composition F with 70 degrees C, gelation properties, a gel state, and an ionic conductivity were evaluated like Example 1, a result is shown in the following table 2.

**[0028]**

Comparative example 5, 6

In Comparative Example 4, except respectively making concentration of a low molecular oxetane ring content compound into 8% (Comparative Example 5) or 10% (Comparative Example 6), it prepares the liquid compositions G and H similarly, the evaluation result of gelation properties, a gel state, and an ionic conductivity is shown in the following table 2.

**[0029]****[TABLE 2]**

表 2

	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
ゲル化性	×	○	○	×	○	○
ゲル状態	—	濁った ゲル、 電解液 のフーリット あり	濁った ゲル、 電解液 のフーリット あり	—	濁った ゲル、 電解液 のフーリット あり	濁った ゲル、 電解液 のフーリット あり
イオン伝導度 ( $10^{-3}\text{S/cm}$ )						
20℃	—	3.543	2.667	—	2.347	2.221
-20℃	—	1.865	1.661	—	1.672	1.534

Table 2

## Example

	1	2	3	4	5	6
gelation properties	X	○	○	X	○	○
gel state	-	muddy gel, bleed in electrolyte	muddy gel,, bleed in electrolyte	-	muddy gel, bleed in electrolyte	muddy gel bleed in electrolyte
ionic conductivity ( $10^{-3}\text{S} \cdot \text{cm}$ )						
20℃	-	3.543	2.667	-	2.347	2.221
-20℃	-	1.865	1.661	-	1.672	1.534

表2中、  
 ×は液状のままでゲル化していな  
 い状態  
 ○はゲル化している

In Table 2, \* STATE WHICH IT IS NOT  
 GELATINIZING WHILE IT HAS BEEN LIQUID  
 CIRCLE is gelatinizing.

表2の結果から、低分子脂環式エ  
 ポキシ化合物あるいは低分子オ  
 キセタン環含有化合物[モノマー]

From the result of Table 2, when the  
 superposition bundle gelling of a low molecular  
 alicyclic epoxy compound or the low molecular



を単に重合せしめゲル化させた場合、ポリマー含有量5%程度（該モノマーが100%ポリマーに転化したと仮定し、モノマー含有量をポリマー含有量とする）では、ゲル化せず（比較例1, 4）、6%程度以上ではゲル化するものの、液体成分がブリードし、良好なゲル形成ができず、イオン伝導度も良い結果が得られないことが認められる。

**【0030】**

実施例3（リチウムイオン2次電池Aの作成）

予め用意しておいたリチウムイオン電池用の電極、不織布からなるユニットを組み込んだアルミニウムラミネートフィルム製の袋状容器に、実施例1の液状組成物A1.85gを注入し、真空含浸を行った後密封し、70℃で19時間加熱して架橋によるゲル化を行い、薄型のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池Aを作成する。なお、上記で用いた薄型リチウムイオン2次電池のユニットは、正極と負極を不織布を介して捲回した構造を有し、正極はアルミニウム箔の両面にコバルト酸リチウム主体からなる活物質を塗布したもので、そのサイズは50×80mmで、負極は銅箔に炭素系材料を塗布したもので、そのサイズは52×110mmであり、不織布はポリエステル細繊維製の20μm厚品で、こ

oxetane ring content compound [monomer] is only carried out. With about 5% of polymer contents (assuming that this monomer converted into polymer 100%), it does not gelatinize in making a monomer content into a polymer content (Comparative example 1, 4), but at about 6% or more, although gelatinized, the liquid component bleeds, it cannot perform good gel formation but it is admitted that a result with a sufficient ionic conductivity is not obtained.

**【0030】**

Example 3 (creation of lithium ion secondary battery A)

It injects liquid composition A1.85g of Example 1 into the electrode for lithium ion batteries prepared beforehand, and the bag-shaped vessel incorporating the unit which is made up of a nonwoven fabric made from an aluminum laminate film, it seals, after performing a vacuum impregnation, it heats at 70 degrees C for 19 hours, performs the gelling by crosslinking, and makes thin polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery A. In addition, the unit of the thin lithium ion secondary battery used above has the structure which carried out the winding of a positive electrode and the negative electrode through the nonwoven fabric, a positive electrode is what applied the active material which is made up of a lithium-cobaltate agent on both surfaces of an aluminium foil, the size is 50\*80 mm, a negative electrode is what applied carbon type material to copper foil, and the size is 52\*110 mm.

のユニットを、周囲を熱溶着した袋状のアルミニウムラミネートフィルム(内面:ポリエチレン、外面:ポリプロピレン)中に組み込んだものである。電池の容量は、180mAhのもので、同じ電池を6個(No. 1~6)作成した。

A nonwoven fabric is 20 micrometer thickness item made from the polyester thin fiber, and integrated this unit into the bag-shaped aluminum laminate film (inner surface: polyethylene, outside: polypropylene) which carried out heat welding of the perimeter.

The capacity of a battery is 180mAh and carried out six-piece (No.1-6) creation of the same battery.

**[0031]**

実施例4(リチウムイオン2次電池Bの作成)

実施例3と同様に、実施例2の液状組成物Bを用いて、薄型のポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池B(6個)を作成する。実施例3および4で作成した薄型ポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池AおよびBを用いた、充放電繰り返し試験と常温時の負荷特性、低温時の負荷特性の結果をそれぞれ、下記表3および4に示す。なお、充放電繰り返し試験の条件は、充放電共1C(180mA)で充放電サイクルを繰り返し、初期1サイクル時の容量、10サイクル後の容量と保持率を示す。常温時の負荷特性は、充電はすべて0.2C(36mA)、放電は0.2C、1C、2C(360mA)、それぞれの放電容量および0.2C放電容量に対する保持率を示す。低温時の負荷特性は、-20℃における充放電共0.5C(90mA)放電容量、および常温における充放

**[0031]**

Example 4 (creation of lithium ion secondary battery B)

It makes thin polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery B (six pieces) like Example 3 using the liquid composition B of Example 2.

The result of the load characteristic at the time of a charge-and-discharge repeating test and normal temperature using the thin polymer solid-electrolyte lithium ion secondary batteries A and B made in Example 3 and 4 and the load characteristic at the time of low temperature is respectively shown in the following tables 3 and 4. In addition, as for the conditions of a charge-and-discharge repeating test, a charge and discharge is repeating about a charge-and-discharge cycle at 1C (180mA),

The capacity at initial stage 1-cycle, the capacity after 10 cycles, and retention are shown. For the load characteristic at the time of normal temperature, each discharging capacity and retention at 0.2C discharging capacity for all charging at 0.2C (36mA), discharging at 0.2C, 1C, 2C (360mA) are shown. As the load characteristic at the time of low temperature, for

電共0.5C(90mA)放電容量に  
 対する容量保持率を測定したも  
 のである。すべて充電は定電流で  
 4.2Vに達するまでとし、放電は  
 すべて定電流で2.75Vに達する  
 までとしている。

charging/discharging at -20 degree C with a  
 0.5C (90mA), for discharge capacity and  
 normal temperature with 0.5C (90mA), the  
 capacity retention with respect to discharge  
 capacity is measured.

Altogether, it carries out charging until it  
 amounts to 4.2V in a constant current, it  
 requires all discharge as until it amounts to  
 2.75V in a constant current.

【0032】

【0032】

【表3】

【TABLE 3】

表3 (実施例3)

No.	1	2	3	4	5	6
充放電繰り返し試験						
・初期1サイクル (mAh)	182.7	186.3	184.0	182.6	182.7	180.0
・10サイクル (mAh)	174.4	179.7	176.3	173.9	174.5	170.4
同保持率 (%)	96.0	96.5	95.8	95.2	95.5	94.7
常温負荷特性						
・0.2C 容量 (mAh)	195.5	200.2	199.5	198.7	199.4	200.9
・1C 容量 (mAh)	187.6	190.4	188.4	188.3	187.7	187.0
同保持率 (%)	96.0	95.1	94.4	94.8	94.1	93.1
・2C 容量 (mAh)	172.4	174.3	170.5	168.6	168.5	168.8
同保持率 (%)	88.2	87.1	85.5	84.9	84.5	84.0
低温負荷特性(0.5C)						
・常温容量 (mAh)	190.8	194.1	193.3	182.6	193.0	193.0
・-20℃容量 (mAh)	94.5	97.6	99.6	90.0	98.6	97.1
同保持率 (%)	49.5	50.3	51.5	49.3	51.1	50.3

Table 3 (Example 3)

	1	2	3	4	5	6
charge/discharge repeat test						
initial stage						
1 cycle(mAh)	182.7	186.3	184.0	182.6	182.7	180.0

10 cycle(mAH)	174.4	179.7	176.3	173.9	174.5	170.4
retention(%)	96.0	96.5	95.8	95.2	95.5	94.7

## normal temperature load property

0.2Ccapacity(mAH)	195.5	200.2	199.5	198.7	199.4	200.9
1C capacity(mAH)	187.6	190.4	188.4	188.3	187.7	187.0
retention(%)	96.0	95.1	94.4	94.8	94.1	93.1
2C capacity(mAH)	172.4	174.3	170.5	168.6	168.5	168.8
retention(%)	88.2	87.1	85.5	84.9	84.5	84.0

## low temperature load property(0.5C)

## normal temperature

capacity (mAH)	190.8	194.1	193.3	182.6	193.0	193.0
-20degree C						
capacity (mAH)	94.5	97.6	99.6	90.0	98.6	97.1
retention(%)	49.5	50.3	51.5	49.3	51.1	50.3

【0033】

[0033]

【表4】

[TABLE 4]

表4 (実施例4)

No.	1	2	3	4	5	6
充放電繰り返し試験						
・初期1サイクル (mAH)	182.2	186.0	183.8	189.1	187.6	186.7
・10サイクル (mAH)	174.2	178.4	173.2	184.6	181.0	179.5
同保持率 (%)	95.6	95.9	94.2	97.6	96.5	96.1
常温負荷特性						
・0.2C 容量 (mAH)	196.7	200.0	199.7	200.7	201.7	200.3
・1C 容量 (mAH)	187.7	190.5	189.4	191.3	191.6	190.8
同保持率 (%)	95.4	95.3	94.8	95.3	95.0	95.3
・2C 容量 (mAH)	173.6	178.4	173.5	179.8	180.5	179.2
同保持率 (%)	88.3	89.2	86.9	89.6	89.5	89.5
低温負荷特性(0.5C)						
・常温容量 (mAH)	190.4	193.4	192.8	194.2	194.4	193.4
・-20℃容量 (mAH)	113.7	118.2	120.9	119.0	116.6	113.7
同保持率 (%)	59.7	61.1	62.7	61.3	60.0	58.8

Table 4 (Example 4)

	1	2	3	4	5	6
charge/discharge repeat test						
initial stage						
1 cycle(mAH)	182.2	186.0	183.8	189.1	187.6	186.7
10 cycle(mAH)	174.2	178.4	173.2	184.6	181.0	179.5
retention(%)	95.6	95.9	94.2	97.6	96.5	96.1
normal temperature load property						
0.2C capacity(mAH)	196.7	200.0	199.7	200.7	201.7	200.3
1C capacity(mAH)	187.7	190.5	189.4	191.3	191.6	190.8
retention(%)	95.4	95.3	94.8	95.3	95.0	95.3
2C capacity(mAH)	173.6	178.4	173.5	179.8	180.5	179.2
retention(%)	88.3	89.2	86.9	89.6	89.5	89.5
low temperature load property(0.5C)						
normal temperature						
capacity (mAH)	190.4	193.4	192.8	194.2	194.4	193.4
-20degree C						
capacity (mAH)	113.7	118.2	120.9	119.0	116.6	113.7
retention(%)	59.7	61.1	62.7	61.3	60.0	58.8

【0034】

**【発明の効果】**

表3および4の結果から、本発明に係るポリマー固体電解質リチウムイオン2次電池は、負荷特性、特に大電流(2C特性で表される)負荷特性および低温時負荷特性において優れた特性を示しており、ポリマー固体電解質を使用したリチウムイオン2次電池の実用上の意義は非常に大きいことが認められる。

[0034]

**[ADVANTAGE OF THE INVENTION]**

From the result of Tables 3 and 4, the polymer solid-electrolyte lithium ion secondary battery based on this invention shows the property which was excellent in the load characteristic at a load characteristic especially a heavy-current (expressed with 2 C characteristics) load characteristic, and the time of low temperature, it is admitted that a practical meaning of the lithium ion secondary battery which uses a polymer solid electrolyte is very large.

JP2002-110245-A

**THOMSON**  
—★—™

## **THOMSON SCIENTIFIC TERMS AND CONDITIONS**

*Thomson Scientific Ltd shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Thomson Scientific translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Thomson Scientific Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our website:      ["www.THOMSONDERWENT.COM"](http://www.THOMSONDERWENT.COM) (English)  
   ["www.thomsonscientific.jp"](http://www.thomsonscientific.jp) (Japanese)